

優先権主張

出願国 ドイツ国

出願日 1971年8月23日
(P2142091.7)

特許願

(特許法第38条たゞし掛の規定による特許出願)
昭和47年8月22日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称 ポリ(オキシメチレン)を基材とする熱可塑性成形材料

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者

住所(国) ドイツ国ナウロート/タヌス、エルブゼ
ナツケル、43

氏名 ギュンテル・ゼクストロ

(ほか1名)

4. 特許出願人

住所(国) ドイツ国ランクフルト、アム、マイン(番地無)

名前(氏名) フルブウェルケ、ヘキスト、アクチエン
ゲゼルシchaft、フォルマルス、マイステ
ル、
住所(国) ドイツ国
名前(氏名) ベルト・シューレル
住所(国) 22インリツヒ・ヘルツリツ

5. 代理人

住所 東京都港区芝浦明治町15番地(虎の門電気ビル)
(電話 03(502)1476(代表))

氏名 弁理士(4013)江崎光好

明細書

1. 発明の名称 ポリ(オキシメチレン)を基材とする熱可塑性成形材料

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 99.9~80重量%の、場合によつては
2~8個の隣接した炭素原子を有したオキ
シアルキル基を線状ポリ(オキシメチレン)
に対して20重量%まで含有している線状
ポリ(オキシメチレン)と
(b) 0.1~20重量%の、少なくとも500
の平均分子量(数平均分子量)を有する0.1
~30重量%のポリエーテルセグメント
(ポリ(オキシメチレン)に対して)と
場合によつたら2~8個の隣接した炭素原子
を有した20重量%までのオキシアルキレ
ン基とを含有しているポリ(オキシメチレ
ン)
との混合物より実質的に成るポリ(オキシメ
チレン)を基材とする熱可塑性成形材料。

(2) ポリ(オキシメチレン)を基材とする熱可

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 48-30749

⑬公開日 昭48.(1973)4.23

⑭特願昭 47-83306

⑮出願日 昭46.(1971)8.23

⑯査査請求 未請求 (全8頁)

庁内整理番号

⑰日本分類

6714.45

2500D60

6660.40

250A112

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

形材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

ポリアセタール（ポリオキシメチレン：POM）は、結晶化する非常に著しい傾向を有していることは周知である。その溶融物を僅かに過冷却する際に、光の波長より大抵ずっと大きく且つポリアセタール物質に著しい不透明さを与える球晶の激しい成長が既に観察されている。更に結晶化工程の続きとしてその物質の内部および表面に多数の顕微鏡的な小さな割れ目並びに内部応力が生ずる。この割れ目および内部応力がポリ（オキシメチレン）より成る成形体例えば射出成形部材の機械的特性に不利に作用される。この欠点は、個々の球晶が大きければ大きいほど非常に明らかに成る。

更に、高分子のポリ（オキシメチレン）にタルクを添加することにより且つ有機系物質に無機系核剤を一様に分布させることにより、射出成形した成形部材の結晶構造を均一化しそしてそれが粗い球晶の構造から縮少した球晶径を有

3.0重量%のポリエーテルセグメント（ポリ（オキシメチレン）に対して）と場合によつては2～8個の隣接した炭素原子を有した2.0重量%までのオキシアルキレン基とを含有しているポリ（オキシメチレン）。

との混合物より実質的に成つてゐることである。更に、本発明の対称は、ポリ（オキシメチレン）を基材とする熱可塑性成形材料を製造するに当り、

- (a) 9.9～8.0重量%の、場合によつては2～8個の隣接炭素原子を有する2.0重量%までのオキシアルキレン基（線状ポリ（オキシメチレン）に対して）を包含している線状ポリ（オキシメチレン）、と
- (b) 0.1～2.0重量%の、少なくとも500の平均分子量（数平均分子量）を有する0.1～3.0重量%のポリエーテルセグメント（ポリ（オキシメチレン）に対して）と場合によつては2～8個の隣接した炭素原子を有した2.0重量%までのオキシアルキレン基とを含有し

特開昭48-30749(2)
した均一な構造に成し得ることも公知である
(参照、ドイツ特許出願号1,247,645号公報)。

また、ポリ（オキシメチレン）を溶融する前に、ポリ（オキシメチレン）-溶融物中に全くまたはほとんど溶解しない特定の有機系の核形成剤例えば水酸基含有のイミダゾール-またはピラジン誘導体と混合すれば、ポリ（オキシメチレン）の球晶の大きさを小さくすることができるることも公知である（参照、英國特許号1,193,708号明細書）。

本発明の対象は、ポリ（オキシメチレン）を基材とする熱可塑性成形材料が、

- (a) 9.9～8.0重量%の、場合によつては2～8個の隣接した炭素原子を有したオキシアルキル基を線状ポリ（オキシメチレン）に対して2.0重量%まで含有している線状ポリ（オキシメチレン）、と
- (b) 0.1～2.0重量%の、少なくとも500の平均分子量（数平均分子量）を有する0.1～

ているポリ（オキシメチレン）、
と、100℃以下の温度でそれぞれ粉末状および/または粒状で混合し、次いでその混合物を混合装置中にいて150～250℃の間の温度で溶融均一化し、次いでその混合装置から取り出すことを特徴とする、上記ポリ（オキシメチレン）を基材とする熱可塑性成形材料の製造方法である。

特に、線状ポリ（オキシメチレン）がホルムアルデヒドまたはトリオキサンのホモ重合体であるかまたはトリオキサンと、トリオキサンと共に重合し得る单官能の反応性化合物との共重合体であり（以下POM Iとして示す）、そして組込まれたポリエーテルセグメントを有するポリ（オキシメチレン）がポリエーテルと場合によつたら環状エーテルまたは環状アセタールとを有しているトリオキサンの共重合体である（以下POM IIとして示す）ことにより特徴づけられる混合物が適している。

本発明に従う成形材料としては、殊に

(a) 99.9～80重量%の

(1) ホルムアルデヒドまたはトリオキサンのホモ重合体または

(2) 99.9～80重量%のトリオキサンと0.1～20重量%の、3～5個の環員数を有する環状エーテルまたは5～11個の環員数を有していてトリオキサンとは異なる環状アセタールまたは環状ポリアセタールとの共重合体、と

(b) 0.1～20重量%の、99.9～50重量%のトリオキサンと0～20重量%の3～5個の環員数を有する環状エーテルまたは5～11個の環員数を有していてトリオキサンとは異なる環状アセタールまたは環状ポリアセタールと0.1～30重量%のポリエーテルにより成る共重合体

とより成る混合物が適している。

本発明に従う成形材料中 POM I 成分は99.5～90重量%が好ましく、一方 POM II 成分は0.5～10重量%が好ましい。POM I はトリオキサ

ン α,ω -ジオールの環状フォルマー、および環状ポリアセタール—それぞれ0.1～20種に0.5～10重量%の量において—が最適である。99～95重量%のトリオキサンと1～5重量%の上記共・成分とより成る共重合体が最も適している。

環状エーテルとしては、例えばエチレンオキサイド、ステレンオキサイド、プロピレンオキサイドおよびエピクロロヒドリン並びにフェニル-グリシル-エーテル等が挙げられる。環状アセタールとしては、例えばクリコールフォルマー (1,3-ジオクソラン) プタンジオールフォルマー (1,3-ジオクソパン) およびジグリコールフォルマー (1,3,6-トリオキソカン) 並びに4-クロルメチル-1,3-ジオキソランおよびヘキサンジオールフォルマー (1,3-ジオキソカン) が用いられる。環状ポリアセタールとしては、前記で定義した環状アセタールのホモ重合体または共重合体と同様に脂肪族または脂環族 α,ω -ジオールと脂肪族ア

特開昭48-30749(3)
ンと1～5重量%の上記種類のコモノマーとより成る共重合体が好ましく、一方 POM II はトリオキサン、0.5～10重量%の前記コモノマーおよび0.5～10重量%のポリエーテルとより成る共重合体が特に好都合である。99.5～95.0重量%のPOM I と0.5～5.0重量%のPOM II とより成る成形材料が特に優れた性質を示す。

ホルムアルデヒドまたはトリオキサンのホモ重合体 (POM I) とは、OH-末端基が例えばエステル化またはエーテル化により分解に対して化学的に安定であるホルムアルデヒドまたはトリオキサン-ホモ重合体を意味する。

トリオキサン-共重合体 (POM I) を用いる場合に、トリオキサンに相当するコ-モノマーとしては、とくに3～5個の環員数を有する環状エーテル殊にエポキシドおよび5～11個殊に5～8個の環員数を有していてトリオキサンとは異なる環状アセタール、特に炭素鎖が2個の炭素原子間で炭素原子により中断されていても良い2～8個殊に2～4個の炭素原子を有し

ルデヒドまたはテオアルデヒド、殊にホルムアルデヒドとより成る環状縮合体も適している。特に、2～8個殊に2～4個の炭素原子を有する脂肪族 α,ω -ジオールの環状ホルマールのホモ重合体が用いられる。

POM I で示される重合体は、0.1～50種に1～30g/10分のメルト・インデクス₁₂を有している。この値は、DIN 53735に従い190℃の温度で且つ2.16kgの荷重下に測定した。

組込まれたポリエーテルセグメントを有するポリ(オキシメチレン) (POM II) とは、ポリエーテルの存在下に且つ場合によつては-または多数の共・成分の存在下にトリオキサンをカチオン重合することによつて得られる重合体を意味する。共・成分としては、トリオキサンとの共重合用として上に挙げたのと同じモノマーまたは重合体物質が該当する。

ポリエーテルとしては、3～5個の環員数を有する環状エーテル殊にエポキシド例えばエチ

レンオキシド、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、オキサシクロブタン、3,3-ビス(クロロメチレン)-オキサシクロブタンおよびテトラヒドロフラン等のホモ重合体が用いられるかまたは少なくとも2種類の上記環状エーテルの共重合体も用いられる。このポリエーテルは、モノマーの種類毎によつてカチオン-またはアニオン重合により製造されるかまたは分子量当り2個の水酸基を有する比較的低分子量のポリエーテルを高分子量の生成物に縮合することによつても製造される(参照、ドイツ公開第1570540号明細書)。このポリエーテルの分子量(数平均分子量)は、少なくとも500株に5000~10000であり且つその易製造性によりおよび分子量の増加と共に一般に悪く成るトリオキサンへのポリオキサンの溶解性により制限される。溶解性はモノマーヒニテルの適当な組合によつて左右される。大きなオキシエチレン単位成分を有した重合体は、一般に改善された溶解性を示す。

用いられるそれぞれのPOM Iは、公知の方法で有効な触媒の存在下に0~100℃の温度で株に50~90℃の温度でモノマーを重合することにより製造する(参照、ドイツ特許出願第1420283号公報)。この場合、触媒としては、プロトン酸、例えば過塩素酸、またはルイス-酸例えば四塩化スズ、五氯化ヒ素、五氯化リンおよび三氯化ホウ素、並びに錯塩化物および塩型の化合物、例えば三氯化ホウ素-エーテル化物、四氯化ホウ素-トリエーテルオクソニウム、六氯化ホウ素-トリフェニルメチレンおよび過塩化アセチルが用いられる。この重合は、塊状、懸滴または溶液にて行なうことができる。不安定な成分を取り除く為には、共重合体を一级アルコール薬まで熱的または加水分解的にコントロールして部分的に分解することが合目的である(参照、例えばドイツ特許出願第1445273号および第1445294号公報)。

ホルムアルデヒドまたはトリオキサンの本発

特開昭48-30749(4)
用いられるポリエーテルの分子量は、還元比粘度の値(RSV-値)によつても表わせる。即ち、ポリエーテルは0.1 dl/g以上株に0.5~1.5 dl/gのRSV-値を有している。このRSV-値は30℃で0.5重量%のベンゼン溶液で測定する。

ポリエーテルセグメントを含有しているポリ(オキシメチレン)のメルト・インデックス₁₂は、0.1~5.0、株に0.2~3.0 g/10分である。この値の測定法はPOM Iで挙げた方法に相当する。

本発明に従う成形材料を製造する為には、各成分を株に熱-および酸化分解に対する安定剤の存在下に100℃以下の温度、株に20~50℃の温度で粉末状および/または粒状にて互に混合し、次いで溶融物として均一化する。この均一化は、任意の混合装置、例えばロール、カレンダー、ニーダーまたは押出機等にてその成分の晶子溶融点以上の温度、即ち150~250℃株に170~200℃の温度で行なわれる。

明に従い用いられるホモ重合体も同様に公知の方法でモノマーを接触重合することにより製造される(参照、ドイツ特許出願第1037705号公報およびドイツ特許第1137215号明細書)。

用いられるそれぞれのPOM IIは、通常POM Iと同様に製造されるが、重合混合物中のトリオキサンおよび場合によつたら共-成分の他に附加的なポリエーテルを溶解したまでは分散した状態で存在させる。事情によつては、不活性溶剤例えばシクロヘキサンの存在下でも行なうことができる。

更に、本発明に従い用いるポリエーテルのオキシメチレン-ホモ重合体および-共重合体中の組成は、ポリエーテルとポリ(オキシメチレン)とを、場合によつたら一または二成分を溶解する不活性溶剤の助の下に互に混合しそして0~100℃株に50~90℃の温度で接触的に作用する触媒を用いて反応させることによつて行なうことができる。不安定な成分の除去お

より末端水酸基の化学的安定化を上記の如き意味で行なう。

球晶の減少で証明されており且つ本発明に従う成形材料から作られる成形体の機械的特性を改善するのに影響ある本発明に従う成形材料の被形成は、ポリエーテル-セグメントを有したポリ(オキシメチレン)の存在により、明らかに行なわれる。例えば、変態して無いポリ(オキシメチレン)に対しても用球硬度の増加が見られる(第2表参照)。模化に更に続くことは、加工速度を速めることのできる結晶速度の増大がある。速められた加工性は、射出成形の際に短いサイクル時間においておよび射出成形された部材の狭い裕度において注目される。

ポリエーテル-セグメントを含有するポリ(オキシメチレン)を被形成剤として本発明に従い用いることは、一様な性質を有したポリ(オキシメチレン)を、生成物の特別な精製、例えば被形成剤として適している天然に産出する鉱物の場合に

特開昭48-30749(5)
必要とされる如き精製を必要とすること無しに合成することができる所以好都合である。

本発明に従う成形材料の両方の成分を、熱、酸化および光の作用に対して安定化する為に安定剤と混合し、次いで溶融状態で均一化することができる。熱安定剤としては、例えばポリアミド、多塩基性カルボン酸のアミド、アミジン、ヒドラジン、尿素およびポリ(メーピニルラクタム)が適しており、酸化安定剤としてはフェノール誘導体にビスフェノール、および芳香族アミンおよび光安定剤としてはローヒドロキシベンゾフエノン-およびベンゾ-トリアゾール誘導体が用いられる。これらの安定剤は、混合物全量に対して0.1~1.0、殊に0.5~5重量%の量で用いられる。

本発明に従う成形材料は、切細または粉末状物に細かくすることができる。この成形材料は例えば射出成形または押出成形により成形体、例えば棒状品、板状品、フィルム、帶状品および管状品に熱可塑的に加工される。

出発重合体 POM I および POM II の製造

(a) POM I の製造は、触媒としての三弗化ホウ素の使用下に前述の如く行なう。

(b) POM II の製造は次の如く行なう。

最初に、60~110℃の温度で窒素雰囲気の下にトリオキサン、エチレンオキシドまたはジオクソランとポリエーテルとの均一な混合物を製造する。ポリエーテルの溶解性次第で溶融状態を、約1分乃至12時間に渡つて振動することにより並びに攪拌または捏和することにより達成することができる。

100gのこの混合物をそれぞれ、0.8mmの層厚さを有した重合用容器中に窒素下に導入しそして浴中に70℃に温度を上げる。この容器を、触媒として三弗化ホウ素-ジ-エチルエーテルのシクロヘキサン溶液(混合割合1:20、容量部)0.2~4.0mlを添加した後に振り混ぜる。数秒経過後約10分までに添加物は凝固しそして次いでそれを30

分間70℃に保持する。得られる混合物を0℃に冷却しそして直ちに細粉状に挽く。このものを、メタノール、水およびトリエチルアミン(容量比6.6:3.4:0.1)より成る溶液で50gの重合体/1000mlの濃度でオートクレーブ中に於いて窒素下に150℃のもとに30分に亘つて分解処理する。次いでこの重合体をアセトンで徹底的に洗浄しそして窒素流中で70℃において乾燥する。

本発明に従い用いられる出発重合体を第1表に一括して示す。

重合体	成形物の成分およびその量(重量%)			メルト・インデクス (g/10分)
	トリオキサン	コモノマー	ポリエーテル	
POM I/1	9.8	2.10	-	9
/2	9.8	2.10	-	1.3
/3	9.8	2.10	-	2.5
/4	9.8	2.10	-	7.5
POM II/1	9.6.7.5	2.10	1.25 ポリグリコール, MG 20000	9.7
/2	9.5.5	2.10	2.5 ポリグリコール, MG 20000	11.6
/3	9.3	2.10	5 ポリグリコール, MG 20000	3.5
/4	7.8	2.10	2.0 ポリグリコール, MG 20000	30.0
/5	9.5.5	2.10	2.5 THF/AO (9/1), MG 3400	1.2
/6	9.3	2.10	5 THF/AO (9/1), MG 3400	0.9
/7	8.8	2.10	1.0 THF/AO (9/1), MG 3400	0.2
/8	9.3.5	4.10	2.5 THF/AO (4/1), MG 10000	2.2
/9	9.5.5	2.10	2.5 THF/AO (1/1), RSV 0.53 dL/g	4.0
/10	9.3.5	4.10	2.5 THF/BCMO (9/1), MG 15000	2.1
/11	9.3	2.10	5 THF/BCMO (9/1), MG 15000	4.9
/12	8.8	2.10	1.0 THF/BCMO (9/1), MG 15000	13.4
/13	9.0.7.5	8.10	1.25 THF/BCMO (9/1), RSV 20 dL/g	0.9

重合体	成形物の成分およびその量(重量%)			メルト・インデクス (g/10分)
	トリオキサン	コモノマー	ポリエーテル	
POM II/14	9.3	2.10	5 THF/BCMO (3/1), RSV 10 dL/g	0.7
/15	9.5.5	2.10	2.5 THF/AO/BCMO (8/1/1), RSV 5.1 dL/g	0.3
/16	9.3	2.10	5 THF/AO/BCMO (8/1/1), RSV 5.1 dL/g	0.6
/17	9.6.7.5	2.10	1.25 THF/AO/BCMO (8/1/1), RSV 0.98 dL/g	2.0
/18	9.5.5	2.10	2.5 THF/AO/BCMO (8/1/1), RSV 0.98 dL/g	0.6
/19	9.3	2.10	5 THF/AO/BCMO (8/1/1), RSV 0.98 dL/g	0.4
/20	9.5.5	2.10	2.5 THF/AO/BCMO (8/1/1), RSV 1.52 dL/g	1.3
/21	9.5.5	2.10	2.5 THF/AO/BCMO (8/1/1), RSV 1.50 dL/g	1.1
/22	9.5.5	2.10	2.5 THF/AO/BCMO (2/1/1), MG 9000	0.7

(注) DO = 1,3-ジオクタン

THF = テトラヒドロフラン

AO = エチレンオキシド

BCMO = 3,3-ビス(クロロメチル)-オキサシクロブタン

MG = 分子量(数平均分子量)

RSV = 粘度比粘度

例

粉末状または粒状の POM I と POM II とのそれを、重合体の全重量に対して 0.1 重量% のジーシアソジアミドと 0.5 重量% のビス(2-ヒドロキシ-3-オクチル-5-メチル-フェニル)-メタンとの一組の混入下に室温にて互に混合する。

粒状物を用いる場合には、特に前もつて既に安定剤を合体しておく。

得られる混合物をスクリュー式押出機中で 200℃ のもとに均一化し、次いで粒状化する。押出機の円筒部における滞留時間は 4 分である。

得られるそれぞれの生成物の球晶の大きさを測定する。その際、粒状化した組成物を、二枚のガラス板の間で 180℃ で溶融しそして次いで 150℃ で大気圧のもとに結晶化することにより 10 ミクロンの厚さを有するフィルムを製造し、そのものを顕微鏡にて測定する。

更に得られる組成物より成る 4 mm の厚さの板を 190℃ の成形温度で圧縮し、次いで加圧下

特開昭48-30749(7)
IC 25℃ に冷却する。この板は VDE 0302 (荷重時間 10 分) に従う用球硬度を試験するのに用いる。

本発明に従う組成物より成る成形体の球晶の大きさおよび機械的特性は、表 2 から確認される、比較する為に核化して無いポリ(オキシメチレン)の相当するデータも挙げる(比較例 I, II, III および IV)。

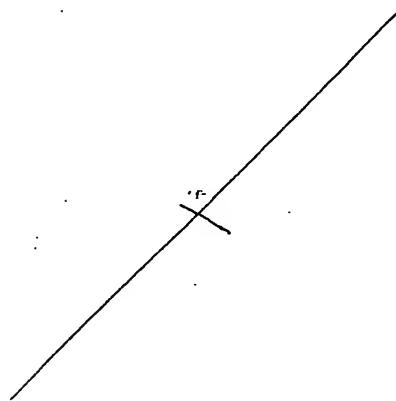


表 2

例	POM I (重量)	POM II (重量)	球晶の大きさ (ミクロン)	用球硬度 (kp/cm²)		
I	100	1/1 粒状	-	500		
II	100	1/2 粒状	-	550		
III	100	1/3 粒状	-	400		
IV	100	1/4 粒状	-	500		
1	99	1/4 粉末状	1	1/1 粉末状	45	1530
2	99	1/4 粉末状	1	1/2 粉末状	30	1540
3	99	1/4 粉末状	1	1/3 粉末状	25	1545
4	98.75	1/1 粒状	1.25	1/4 粉末状	50	1495
5	99	1/1 粒状	1	1/5 粉末状	35	1500
6	99	1/1 粒状	1	1/6 粒状	25	1510
7	99	1/1 粒状	1	1/7 粉末状	60	1495
8	99	1/2 粒状	1	1/7 粉末状	80	1535
9	98.75	1/1 粒状	1.25	1/9 粉末状	80	1500
10a	99.5	1/1 粒状	0.5	1/10 粒状	40	1490
10b	99	1/1 粒状	1	1/10 粒状	25	1495
10c	90	1/1 粒状	10	1/10 粒状	10	1510
10d	80	1/1 粒状	20	1/10 粒状	8	1510
11	99	1/1 粒状	1	1/11 粉末状	35	1495
12	99	1/1 粒状	1	1/12 粉末状	90	1495
13	99	1/3 粒状	1	1/13 粉末状	25	1470
14	98.75	1/1 粒状	1.25	1/14 粒状	10	1515

例	POM I		POM II		球晶の大きさ (ミクロン)	特開昭48-30749(8) 用球硬度 (Kp/cm ²)
	(重 量)	(性 状)	(重 量)	(性 状)		
15	99	I/1 粒状	1	I/15 粉末状	22	1510
16	98.75	I/1 粒状	1.25	I/16 粒状	25	1525
17	99	I/1 粒状	1	I/17 粉末状	80	1500
18	99	I/1 粒状	1	I/18 粉末状	20	1520
19	99	I/1 粒状	1	I/19 粉末状	20	1525
20	99.4	I/1 粒状	0.6	I/20 粉末状	80	1495
21	98.75	I/1 粒状	1.25	I/21 粒状	80	1495
22	99	I/3 粒状	1	I/22 粉末状	70	1450

代理人 江崎光好

6 本附書類の目録

明細書	1通
圖面	1通
委任状	1通
優先権証明書	1通
頒件副本	1通

7 前記以外の発明者

住所 ドイツ国ランゲンハイム/タウヌス、アム・ドームヘルン
ウアルト、オ
氏名 カルルハイニン・ブルク

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.